I.
Zur Kenntnis der Reduktion der Säureimidchloride

II.
Konstitution der zwei isomeren Benzyl-α-picoline

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von
HANS OSTERMAYER
aus Konstanz a. B.

1936

Druck von Leo Heß in Frankfurt a. M.

Referent: Prof. Dr. W. Jander.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. April 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547418_0043

Zur Kenntnis der Reduktion der Säure-imidchloride

A. Theoretischer Teil

In umfangreichen Untersuchungen von v. B r a u n und Schülern[1]) wurden diejenigen strukturellen Momente der Reste R und R' herausgearbeitet, die einem Imidchlorid

$$R\text{-}N = C\ (Cl) - R'$$

Beständigkeit verleihen. In neuerer Zeit wurde in Erweiterung dieser Arbeiten[2]) gezeigt, daß auch eine α - β - ständige Doppelbindung in dem Rest R' imidchloridstabilisierend wirkt. Den Grund dafür hat man darin zu erblicken, daß die nach dem Schema

$$R\text{-}N = C\ (Cl) - CH \lessdot \rightarrow R\text{-}N\ H - C\ (Cl) = C \lessdot$$

eingeleitete Selbstveränderung von Imidchloriden in diesem Falle zu der sich nur sehr schwer bildenden Allen-Gruppierung

$R\text{-}N = C\ (Cl) - CH = CH\text{-}R' \rightarrow R\text{-}NH - C\ (Cl) = C = CH\text{-}R'$

führen müßte.

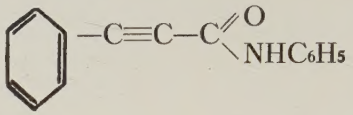
Den Ausgangspunkt meiner Untersuchungen bildete der Wunsch, festzustellen, ob auch Imidchloride der α - β - Acetylencarbonsäuren

$$R - C \equiv C - COOH$$

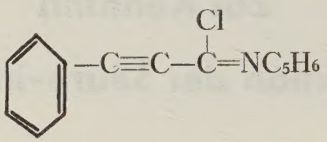
sich, wie man es eigentlich erwarten sollte, durch Beständigkeit auszeichnen.

[1]) Ber. 60. 92 (1927).
[2]) Ber. 67. 269 (1934).

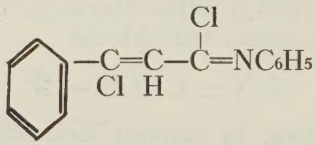
Als ich zu diesem Zweck aus dem Anilid der Phenylpropiolsäure[3])



das zugehörige Imidchlorid



durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid darzustellen versuchte, zeigte sich, daß die dreifache Bindung selbst bei einem Arbeiten mit kleinen Mengen und kurzer Dauer des Versuchs quantitativ Chlorwasserstoff angelagert hatte. Es bildete sich ein chlorhaltiges Imidchlorid, dem die Formel



zugeschrieben werden muß, da es durch Hydrolyse das Anilid der β - Chlorzimtsäure[4]) liefert. In derselben Weise liefert das Aethylamid der Phenylpropiolsäure das Aethylimidchlorid bezw. das Aethylamid der β - Chlorzimtsäure.

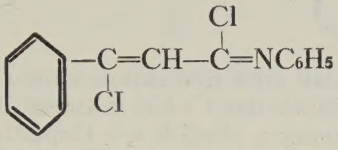
Noch eine weitere α - β - Acetylencarbonsäure in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, hielt ich nach diesem Befund für überflüssig. Ich legte mir dagegen die Frage vor, ob er nicht nach folgender Richtung präparativ ausgewertet werden kann.

Imidchloride α - β - ungesättigter Säuren können, wie in den letzten Jahren am hiesigen Institut gezeigt worden ist, auf reduktivem Wege[5]) in α - β - ungesättigte Aldehyde verwandelt werden. Wenn, dem oben beschriebenen Zimtsäurederivat entsprechende, halogenhaltige Imidchloride in der Imidchloridgruppe reduziert werden, ohne daß das in der Aethylenlücke stehende

[3]) Journ. chem. Soc. 83. 1155 (1903).
[4]) Diss. Mulliken, Leipzig 1890, vergl. auch Perkin Journ. chem. Soc 47. 256.
[5]) J. v. Braun Ber. 67. 269 (1934).

Halogenatom der Reduktion unterlag, so war die Möglichkeit gegeben, zu halogenhaltigen α - β - ungesättigten Aldehyden zu gelangen.

Zur Untersuchung dieser Frage zog ich einmal die oben erwähnte Imidchloridverbindung



heran und zweitens einen der Fettreihe angehörenden Stoff, den ich aus der α -β - Hexensäure[6]) im Sinne der folgenden Formeln herstellte.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{Br}{CH}\text{-}\underset{Br}{CH}\text{-}COOH \rightarrow$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CBr\text{-}COOH \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CBr\text{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} \rightarrow$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CBr\text{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NHC_6H_5\end{matrix} \longrightarrow$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CBr\text{-}\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}{=}NC_6H_5$$

Bei der Untersuchung der Verhältnisse zeigte sich, daß überraschenderweise, selbst wenn man mit einer geringen Menge Chrom-(II)-chlorid arbeitet, die Reduktion außer dem Chloratom der Imidchloridgruppe auch noch das in der Aethylenlücke befindliche Halogenatom angreift. Man bekommt in der Zimtsäurereihe ein Gemisch von β - Chorzimtaldehyd und Zimtaldehyd, in der Hexensäurereihe ein Gemisch von Bromhexenaldehyd und Hexenaldehyd[7]).

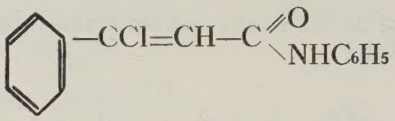
Wendet man Chrom-(II)-chlorid im Ueberschuß an, dann führt die Reduktion zur restlosen Eliminierung des Halogens und Bildung des reinen ungesättigten Aldehyds.

Die leichte Eliminierung des in der Aethylenlücke stehenden Halogens durch $Cr\,Cl_2$ ist etwas überraschend und warf die Frage auf, ob sie vielleicht durch die gleichzeitig erfolgende Reduktion der Imidchloridgruppe induziert wird. Das scheint tatsächlich der Fall zu sein.

---

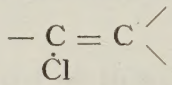
[6]) Ann. 432. 46 (1923); Journ. chem. Soc. 1928. 2350.
[7]) Ber. 67. 269 (1934).

Ich untersuchte zur Beantwortung der Frage zunächst das Anilid der β - Chlorzimtsäure.



Dabei zeigte sich, daß eine Reduktion zum Zimtsäureanilid nicht eintrat. Es trat lediglich das $CrCl_2$ mit dem Anilid zu einer Doppelverbindung zusammen, ähnlich wie Doppelverbindungen in der letzten Zeit von v. B r a u n in noch nicht veröffentlichten Arbeiten aus Säureamiden und Halogeniden zweiwertiger Metalle erhalten worden sind.

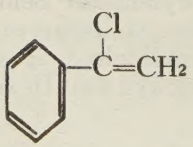
Ich untersuchte des weiteren mehrere Verbindungen, in welchen die Gruppe



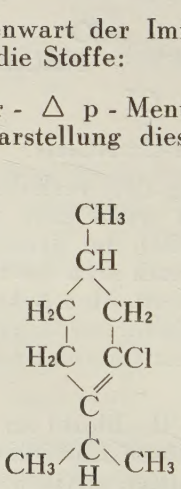
ohne die gleichzeitige Gegenwart der Imidchloridgruppe enthalten ist und zwar waren es die Stoffe:

α - Chlorstyrol (I), 3 - Chlor - △ p - Menthen (II)[8]) und 1 - Chlorinden (III) — über die Darstellung dieser letzten Verbindung weiter unten —

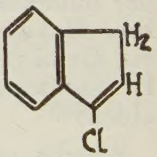
I.



II.



III.

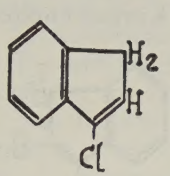


Bei keinem ließ sich eine reduktive Entfernung des Chloratoms beobachten, sodaß die vorhin aufgestellte Vermutung wohl das Richtige treffen dürfte.

---

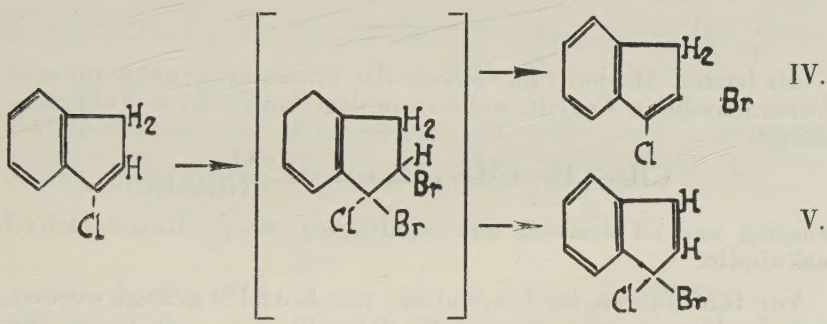
[8]) Ber. 25. 694 (1892).

Ich benützte die Gelegenheit der Darstellung von 1-Chlorinden,



das ich zum ersten Mal in einheitlicher, reiner Form erhalten konnte, um die Verbindung etwas genauer zu untersuchen.

Und zwar stellte ich zunächst fest, daß es gelingt, aus ihm durch Anlagerung von Brom und sich anschließenden Austritt von Bromwasserstoff im Sinne der Formeln

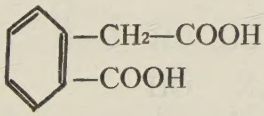


IV.

V.

zum 1 - Chlor - 2 - Brom - Inden (IV) zu kommen.

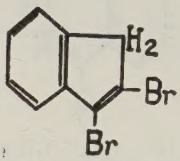
Daß der Verbindung die Formel IV und nicht etwa die durch einen andersartigen Bromwasserstoffaustritt gebildete Formel V zukommt, ließ sich durch Oxydation des Chlor - Brom - Indens zeigen; denn es konnte als einziges Oxydationsprodukt Homophtalsäure (Smp. 175°)



erhalten werden.

Genau so wie 1 - Chlorinden gelingt auch mit Phosphorpenta-Bromid und α - Hydrindon als Ausgangsmaterial die Darstellung von 1 - Brominden. Aus ihm kann man durch Anlagerung von

Brom und Wegnahme von Bromwasserstoff zu dem, dem vorhin erwähnten Chlor - Brom - Körper entsprechenden 1, 2 - Dibrominden



gelangen.

Sowohl das Chlor - Brom - Inden, wie das Dibrominden lagern weiteres Brom nicht mehr an. Die Einwirkung von Brom auf Chlor - Brom - Inden führt lediglich teilweise zu einem Austausch von Chlor gegen Brom und es resultiert 1, 2 - Dibrominden.

Als letzten Abschnitt im Gebiete der Imidchloride nahm ich eine Versuchsreihe in Angriff, welche von dem Anilid der α- β - Hexensäure[9])

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH{=}CH—C\begin{matrix}/\!/O\\ \backslash NHC_6H_5\end{matrix}$$

ausging und an dem aus ihm erhältlichen α - β - Hexenaldehyd anknüpfte.

Vor fünf Jahren ist bekanntlich von Kögl[10]) gezeigt worden, daß das Muscarin, das man bis dahin für eine verhältnismäßig komplizierte Verbindung gehalten hatte, eine verhältnismäßig einfache Struktur besitzt und zwar einer der Formeln VI oder VII entspricht.

VI.
$$\begin{array}{l} CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle Cl}{\underset{\cdot}{N}}:\ (CH_3)_3}{\underset{|}{CH}}—C\begin{matrix}/\!/O\\ —H\end{matrix}\end{array}$$

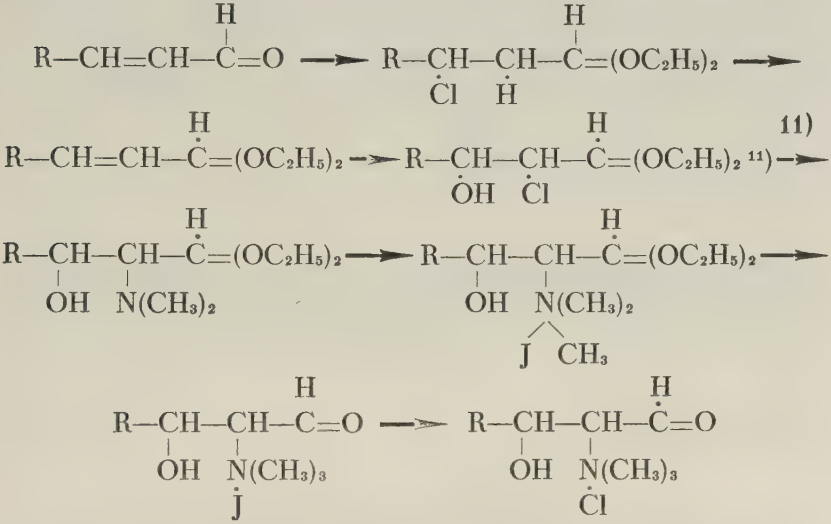
VII.
$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle (CH_3)_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\cdot}{N}}}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \cdot C\begin{matrix}/\!/O\\ —H\end{matrix}\end{array}$$

Die Formel VI ist die wahrscheinlichere. Der Besitz von α - β - ungesättigten Aldehyden läßt es möglich erscheinen, Stoffe darzu-

---

[9]) Goldberg und Linstead Journ. chem. Soc. 1928. 2343.
[10]) Ann. 489. 156 (1931).

stellen, welche dem Typus des Muscarins entsprechen, wobei nur die Frage, ob die OH-Gruppe am α - oder am β - und die Stickstoffgruppe am β - bezw. α - Kohlenstoffatom sitzt, Klärung bedarf. Allerdings sprechen Beobachtungen, die am Acrolein gemacht worden sind und auf die weiter unten zurückzukommen sein wird, dafür, daß von den beiden Möglichkeiten die zuletzt erwähnte den Vorzug verdient. Der Weg nämlich, der sich für die Ueberführung eines α - β - ungesättigten Aldehyds in einen Stoff vom Muscarintypus bietet, kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Vor nicht langer Zeit hat im hiesigen Institut Herr Dr. Rudolph begonnen, diesen Gedanken an dem interessanten Glied der α - β - ungesättigten Aldehydreihe, am Penten-(2)-al-(1)

$$CH_3—CH_2—CH=CH—CHO$$

zu verwirklichen. Das Gelingen der Synthese hätte hier das Muscarin selber, bezw. sein Isomeres liefern müssen. Die außerordentliche Schwierigkeit, größere Mengen Pentenal zu bereiten, hat es Herrn Dr. Rudolph leider nicht ermöglicht, die Reaktion bis zu Ende durchzuführen.

[11]) Daß die Anlagerung von unterchloriger Säure an die Doppelbindung in dieser Weise erfolgt, zeigten W o h l und Schweitzer Ber. 40. 92 (1907) am Acrolein. Bei der Oxydation des entstehenden Chlorhydrins erhielten sie als einziges Oxydationsprodukt die Säure $(C_2H_5O)_2 = CH\text{-}CH\text{-}COOH$ (Cl).

Um die einzelnen Phasen an einem leichter zugänglichen Stoff durchzuprobieren, habe ich mich entschlossen, das Homologe des Pentenals, das Hexen-(2)-al-(1)

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH—CHO$$

der Untersuchung zu unterwerfen und es gelang mir dabei folgendes festzustellen.

Die $—\overset{H}{\dot{C}}=O$ — Gruppe im Hexenal muß durch Acetalisierung geschützt werden. Führt man dies in der üblichen Weise mit alkoholischer Salzsäure durch, so wird gleichzeitig an die Doppelbindung Chlorwasserstoff addiert und zwar wohl unter Bildung von

$$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{\dot{Cl}}{CH}—\underset{\dot{H}}{CH}—\overset{H}{\dot{C}}=(OC_2H_5)_2\ ^{12})$$

Durch Herausnahme von HCl mit Alkali kommt man zum Acetal des α - β - Hexenals zurück und nicht etwa zum Acetal des β - γ - ungesättigten Aldehyds, weil aus dem ungesättigten Acetal das reine Hexenal regeneriert werden konnte.

Die Anlagerung von unterchloriger Säure an das ungesättigte Acetal verläuft recht glatt. Versucht man nun das Produkt, dem wie oben erwähnt, vermutlich die Formel

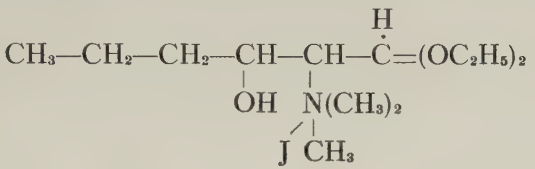
$$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{OH}{CH}—\underset{Cl}{CH}—\overset{H}{C}=(OC_2H_5)_2\ ^{12})$$

zukommt, mit Dimethylamin umzusetzen, so zeigt sich, daß die Reaktion nach zwei Richtungen geht. Es wird einmal das Chloratom gegen $—N(CH_3)_2$ ausgetauscht, und es wird darüber hinaus auch noch die OH-Gruppe durch $—N(CH_3)_2$ ersetzt.

Das Gemisch der beiden Basen konnte als solches mit Hilfe der Platinsalze diagnostiziert werden. An sich war der geringen Menge wegen die Trennung der beiden Amine nicht möglich. Wohl aber gelang es mir, wenigstens aus dem nicht getrennten Gemisch durch Anlagerung von CH_3 J ein Jodmethylat herauszuholen, das sich

[12]) Wohl und Frank Ber. 35. 1905 (1902) erhielten bei der Acetalisierung von Crotonaldehyd β-Chlor-Butanaldiäthylacetal.

vom Alkaminacetal ableitet und im Sinne des vorhin Gesagten vermutlich die Formel



besitzt.

Es würde auf Grund dieser Versuche erforderlich sein, die ganze Untersuchungsreihe mit einer größeren Menge Material zu wiederholen, die beiden Amine zu trennen, die Oxybase zu deacetalisieren und an Jodmethyl zu binden. Ich zweifle nicht, daß diese Versuche ohne außergewöhnliche Schwierigkeiten sich werden durchführen lassen; ich konnte sie aber im Sommer-Semester 1935 bei der fortgeschrittenen Zeit und bei der Notwendigkeit am 1. August 1935 meine Arbeit abzubrechen, nicht mehr in Angriff nehmen; so verlockend es auch gewesen wäre, einen Stoff vom Muscarintypus synthetisch zu erhalten. Ich entschloß mich vielmehr, die mir zur Verfügung stehende Zeit zu benützen, um ein kleines Problem in Angriff zu nehmen, das außerhalb des Gebietes der Imidchloride und ihrer Umformungen steht und über welches im zweiten Teil der vorliegenden Dissertation berichtet wird.

B. Praktischer Teil.

1. Versuche mit Acetylen- und halogenhaltigen Olefincarbonsäuren.
2. Versuche mit Derivaten des Indens.
3. Versuche zur Synthese des Homomuscarins.

1. Versuche mit Acetylen- und halogenhaltigen Olefincarbonsäuren.

Phenylpropiolsäure.

1.) Anilid der Phenylpropiolsäure.

10,5 g in ca. 70 ccm trockenem Aether gelöstes Chlorid der Phenylpropiolsäure (1 Mol) ließ ich langsam unter Eiskühlung und ständigem Umschütteln zur ätherischen Lösung von 11,3 g Anilin (2 Mol) tropfen. Nach einstündigem Stehen wird das gelbliche breiige Reaktionsgemisch abgesaugt und das Filtrat zur Gewinnung des darin zum Teil gelösten Anilids zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit dem obigen Filterrückstand vereinigt, mit ca. 150 ccm verd. Salzsäure zur Lösung von unverbrauchtem Anilin und seinem Chlorhydrat verrieben, abgesaugt und mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Das auf dem Filter zurückgebliebene gelbliche Anilid wog nach dem Trocknen 12,5 g (95% d. Th. bezogen auf Säurechlorid) und hatte einen Smp. von 123° bis 126°. Nach einmaligem Umkristallisieren resultierten 11,5 g farbloses Anilid vom Smp. 128°, der sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte.

Subst. 24,2 mg N = 1,37 ccm 745 mm/19°
Berechnet für $C_{15}H_{11}ON$ = 221 %N = 6,33
Gefunden %N = 6.48

2.) Phenylimidchlorid der β-Chlorzimtsäure.

1 g Anilid der Phenylpropiolsäure (1 Mol) wurde in einem kleinen Destillierkölbchen in wenig Benzol suspendiert und dazu unter Feuchtigkeitsausschluß 0.94 g Phosphorpentachlorid (1 Mol)

gegeben. Die eintretende Erwärmung wurde durch Kühlung gemäßigt. Nachdem alles PCl_5 verbraucht war, wurde das Benzol und das entstandene $POCl_3$ im Vakuum bei ca. 30° verjagt und der rotbraune Rückstand noch zweimal mit trockenem Aether aufgenommen und abgedampft, damit alles $POCl_3$ beseitigt war. Die Destillation im Hochvakuum lieferte neben geringem Vorlauf und unbedeutendem, schwarzbraunem Rückstand ein Destillat vom Kp = 160°—170°/0,1 mm. Die Destillation verlief unter geringer Zersetzung.

Ausbeute ca. 1 g.

Zur Erkennung seiner Natur wurde das Imidchlorid mit etwas Wasser versetzt und hydrolysiert. Das dabei ausgeschiedene feste Produkt wurde nach dem Absaugen aus wenig Methanol umkristallisiert und hatte dann einen Smp. = 133°. Ausbeute: 0,8 g = 70% d. Th. bezogen auf das Ausgangsanilid.

Wenn man das Phenylimidchlorid, ohne es zu destillieren, hydrolysiert, erhält man dasselbe Anilid in nahezu quantitativer Ausbeute.

Subst. 54,7 mg ergaben 30,2 mg AgCl
Berechnet für $C_{15}H_{12}ONCl$ = 257 % Cl = 13,71
Gefunden % Cl = 13,70

Der Mischschmelzpunkt des auf diese Weise erhaltenen Anilids mit dem Anilid der β - Chlorzimtsäure[13]), die aus Benzoylessigsäure durch Einwirkung von PCl_5 dargestellt wurde, zeigte keine Depression.

Diphenylamidin der β - Chlorzimtsäure.

Aus 2 g Anilid der Phenylpropiolsäure und 1,9 g PCl_5 wurde in der üblichen Weise das Imidchlorid dargestellt. Nach dem Aufnehmen in ca. 20 ccm Aether wurde es tropfenweise zu einer ätherischen Lösung von 1,7 g Anilin (2 Mol) gefügt. Zunächst entstand ein gelber halbfester Niederschlag, der nach einigen Stunden vollkommen erstarrte. Nach dem Absaugen wurde der Niederschlag in ca. 20 ccm verd. Salzsäure aufgeschlämmt, um das evtl. unverbrauchte Anilin und sein Chlorhydrat herauszulösen, abgesaugt und nach gründlichem Auswaschen mit Wasser getrocknet. Das in Wasser praktisch unlösliche Amidinchlorhydrat schmilzt zwischen

[13]) Dissertation Mulliken, Leipzig 1890, vergl. auch Perkin Journ. chem. Soc. 47, 256.

170°—180°, ist gelb und feinpulvrig. Ausbeute 3 g = 91% d. Th. Zum Freimachen der Base wurde das Chlorhydrat mit ca. 30 ccm Dioxan auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erwärmt und dann in der Siedehitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Hierauf wurde durch verd. Ammoniak die Amidinbase in Freiheit gesetzt. Die ölig ausfallende Base wurde beim Erkalten und Reiben nach kurzer Zeit fest. Sie wurde abgesaugt und hatte nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol einen Smp. von 97°. Ausbeute 2,5 g = 85% d. Th. bezogen auf das Anilid. Hellgelbe Kristalle.

Subst. 31,2 mg N = 2,24 ccm 759 mm/20°
Berechnet für $C_{21}H_{17}N_2Cl$ = 332 % N = 8,41
Gefunden % N = 8,35

Subst. 7,634 mg ergaben 3,21 mg AgCl
Berechnet für $C_{21}H_{17}N_2Cl$ = 332 % Cl = 10,66
Gefunden % Cl = 10,40

3.) Aethylamid der Phenylpropiolsäure.

Die Darstellung des Aethylamids erfolgte in ähnlicher Weise wie die des Anilids. Das Aethylamid ging bei der Bildung in den bei der Umsetzung vorhandenen Aether und wurde nach dem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verd. Salzsäure und Natriumbicarbonatlösung und Abdampfen des Aethers als Rückstand erhalten. Rohausbeute 4,5 g = 80% d. Th. aus 5,3 g Phenylpropiolsäurechlorid. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol zeigen die farblosen Kristalle einen Smp. von 63°.

Subst. 25,8 mg N = 1,415 ccm 748 mm/19°
Berechnet für $C_{11}H_{11}ON$ = 173 % N = 8,08
Gefunden % N = 8,28

4.) Aethylimidchlorid der β - Chlorzimtsäure.

Die Darstellung dieses Imidchlorids erfolgte wie üblich. Kp = 140°/0,2 mm unter geringer Zersetzung. Ausbeute 1 g aus 1 g Aethylamid der Phenylpropiolsäure.

Durch Hydrolyse des Imidchlorids erhielt ich 0,9 g Aethylamid der β - Chlorzimtsäure, das nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol einen Smp. = 109° hat.

Subst. 42,3 mg ergaben 29,2 mg AgCl
Berechnet für $C_{11}H_{12}ONCl$ = 209 % Cl = 16,92
Gefunden % Cl = 17,08

Die Einwirkung von Chrom-(II)-chlorid auf Phenylimidchloride von α - oder β - halogenierten Δ_1 - ungesättigten Säuren.

a) Versuche in der β-Chlorzimtsäurereihe.

1.) Reduktion des Phenylimidchlorids der β - Chlorzimtsäure mit 2 Mol $CrCl_2$.

Aus 7 g des Anilids der Phenylpropiolsäure stellte ich in der vorhin beschriebenen Weise das Imidchlorid der β - Chlorzimtsäure her und unterwarf es nach seiner Befreiung von $POCl_3$ undestilliert der Einwirkung von 2 Mol $CrCl_2$ nach den Angaben von v. Braun und Rudolph[14]). Das Imidchlorid wurde auf einmal unter starkem Turbinieren zur Suspension von $CrCl_2$ in Aether gegeben. Das weiße Chrom-(II)-Salz wurde rasch verändert und das Reaktionsgemisch färbte sich dunkelbraun. Nach dreistündiger Versuchsdauer goß ich auf Eis und ätherte die grüne, wässrige Lösung erschöpfend aus. Die vereinigten Aetherauszüge wurden mehrmals mit Kalciumbicarbonatlösung, zuletzt mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wurde der Aether verjagt, der Rückstand mit 10%iger Oxalsäure versetzt und mit Wasserdampf der freiwerdende Aldehyd übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Aetherauszug mit Na_2SO_4 getrocknet und nach dem Abdampfen des Aethers der gelbrote, ölige Rückstand im Vakuum im Wasserstoffstrom destilliert. Ohne Vorlauf und ohne nennenswerten Rückstand destillierte der Aldehyd unter einem Druck von 13 mm bei 120°—125° über. Das ölige, gelbrote, etwas zimtaldehydartig riechende Destillat ist stark halogenhaltig. Ausbeute 0,4 g.

Subst. 11,050 mg ergaben 7,01 mg AgCl

Berechnet für C_9H_7OCl = 156 % Cl = 21,30

Gefunden % Cl = 15,70

Aus dem bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen pappigen Rückstand konnten 3 g Anilid der β - Chlorzimtsäure zurückerhalten werden.

Semicarbazon des β - Chlorzimtaldehyds.

Das obige Aldehydgemisch gab zunächst ein teigiges Semicarbazon. Dieses wurde nach dem Dekantieren des Lösungsmittels mit wenig Methanol versetzt. Dabei ging ein Teil davon in Lösung, während sich ein schwach gelblicher kristalliner Niederschlag bil-

[14]) Ber. 67. 269 (1934).

dete, der nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Essigester in farblosen Nädelchen vom Smp. = 216° erhalten wurde. Ausbeute 0,15 g. Der Mischschmelzpunkt dieses Semicarbazons mit dem des Zimtaldehyds (Smp. 214°—216°) war 206°—208°.

Subst. 10,02 mg ergaben 6,11 mg AgCl
Berechnet für $C_{10}H_{10}ON_3Cl$ = 223 % Cl = 15,31
Gefunden % Cl = 15,10

2.) Reduktion des Phenylimidchlorids der β-Chlorzimtsäure mit 5 Mol $CrCl_2$.

Der vorhergehende Versuch wurde in genau gleicher Weise bei Anwendung von 5 Mol $CrCl_2$ auf 1 Mol Imidchlorid durchgeführt. Der resultierende Aldehyd vom Kp = 143°—144°/25 mm war halogenfrei. Ausbeute 1,2 g = 32% d. Th.

Subst. 35,6 mg; 106,6 mg CO_2; 19,7 mg H_2O
Berechnet für C_9H_8O = 132; % H = 6,10; % C = 81,78
Gefunden % H = 6,19; % C = 81,67

Derivate:
Semicarbazon Smp. 214°—216° (Lit. Smp. 214°—216°)
p-Nitrophenylhydrazon Smp. 193° — 195° (Lit. Smp. 193°—195°)

Die Mischschmelzpunkte der beiden Derivate mit den entsprechenden des Zimtaldehyds zeigen keine Depression.

b) Versuche in der α-Brom Δ_1-Hexensäurereihe.

1.) α-Brom Δ_1-Hexensäure.

16 g nach Baker[15]) aus Δ_1-Hexensäure und Brom dargestellte, im Hochvakuum destillierte α-β-Dibromhexansäure (Kp = 143°—145°/0,3 mm) wurden mit 33 ccm einer 25%igen methylalkoholischen Kalilauge (2,5 Mol KOH) versetzt und das Reaktionsgemisch, das sich deutlich erwärmte, auf dem Wasserbad ca. 15 Minuten schwach erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und verd. Schwefelsäure im Ueberschuß zugesetzt. Die am Boden des Kölbchens ausgeschiedene, ölige Säure wurde abgetrennt, die wässrige Lösung ausgeäthert, der Aetherauszug mit der Säure vereinigt, einmal mit wenig Wasser ausgewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Aethers verbleibende Rückstand lieferte bei der Destillation im Vakuum, neben geringem Vorlauf und Rückstand ein Destillat

[15]) Ann. 283. 121.

vom Kp = 134°/12 mm. Die Säure stellte eine nicht kristallisierende, farblose Flüssigkeit dar.

Ausbeute 9,8 g = 87% d. Th.
Subst. 81,2 mg ergaben 78,9 mg AgBr
Berechnet für $C_6H_9O_2Br$ = 193 % Br = 41,75
Gefunden % Br = 41,35

Konstitutionsermittlung der Säure durch Ozonisation.

6 g der obigen Säure wurden in ca. 60 ccm Eisessig gelöst und in die Lösung während drei Stunden ein kräftiger Ozonstrom geleitet. Die rotgefärbte Eisessiglösung wurde hierauf mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und 5 g Zinkstaub zugegeben. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wurde die stark nach Butyraldehyd riechende Lösung weiter mit Wasser verdünnt, erschöpfend ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und ganz vorsichtig abgedampft. Der schwach gelbe, geringe Rückstand ergab bei der Destillation bei Atmosphärendruck 0,5 g Butyraldehyd vom Kp = 70°—73°.

Das daraus dargestellte p-Nitrophenylhydrazon schmolz bei 87° und war identisch mit dem des n-Butyraldehyds. Damit war bewiesen, daß die ozonisierte Säure das Brom α - ständig enthielt.

2.) α - Brom - Δ_1 - Hexensäurechlorid.

Die Darstellung dieses Chlorids geschah in der üblichen Weise mit Thionylchlorid. Die Ausbeute betrug 21 g aus 20 g Säure (95% d. Th.). Hellgelbe Flüssigkeit vom Kp = 94°—95°/14 mm. Daß das Brom durch Chlor nicht verdrängt wurde, ergab sich aus dem Analysenbefund des aus dem Säurechlorid dargestellten Anilids.

3.) Das Anilid der α - Brom - Δ_1 - Hexensäure

wurde in der üblichen Weise aus dem Chlorid gewonnen. Smp. = 67°. Ausbeute 11 g aus 10,7 g Säurechlorid = 80% d. Th.
Subst. 56,0 mg ergaben 39,2 mg AgBr
Berechnet für $C_{12}H_{14}ONBr$ = 268 % Br = 29,81
Gefunden % Br = 29,79
Subst. 30.2 mg N = 1,39 ccm 758 mm/19°
Berechnet für $C_{12}H_{14}ONBr$ = 268 % N = 5.22
Gefunden % N = 5,36

5.) Reduktion des Phenylimidchlorids der α-Brom-Δ_1-Hexensäure mit 2 Mol $CrCl_2$.

Die Darstellung und die Reduktion des Imidchlorids erfolgte in der üblichen Weise. Der resultierende Aldehyd zeigte den Kp = um 60°/14 mm und erwies sich stark halogenhaltig. Ausbeute 0,4 g aus 10 g Anilid.

Subst. 4,401 mg; 8,56 mg CO_2; 3,04 mg H_2O
Berechnet für C_6H_9OBr = 177 % H = 5,08; % C = 40,67
Berechnet für $C_6H_{10}O$ = 98 % H = 10,28; % C = 73,41
Gefunden % H = 7,73; % C = 53,05

Subst. 9,86 mg ergaben 6,45 mg AgBr
Berechnet für C_6H_9OBr = 177 % Br = 45,15
Gefunden % Br = 27,84

Aus dem öligen Semicarbazon ließ sich weder das einheitliche Derivat des gebromten, noch das des bromfreien Aldehyds isolieren.

6.) Reduktion des Phenylimidchlorids der α-Brom-Δ_1-Hexensäure mit 5 Mol $CrCl_2$.

Der hierbei erhaltene Aldehyd ist völlig halogenfreier α-β-Hexenaldehyd. Kp = 50°—52°/16 mm. Ausbeute 1,1 g aus 10 g Anilid = 32% d. Th.

Subst. 41,8 mg; 112,4 mg CO_2; 38,8 mg H_2O
Berechnet für $C_6H_{10}O$ = 98 % H = 10,28; % C = 73,41
Gefunden % H = 10,38; % C = 73,34

Derivate:
Semicarbazon Smp. 172° (Lit. Smp. 172°)[16]
p-Nitrophenylhydrazon Smp. 136°—137° (Lit. Smp. 137°)[16]

Versuche zum Ersatz von in der Aethylenlücke stehendem Halogen durch Wasserstoff mittels Chrom-(II)-chlorid.

1.) in 3-Chlor-Δ p-Menthen[17].

Diese aus Menthon durch Einwirkung von PCl_5 dargestellte Verbindung erlitt bei der Zugabe zur $CrCl_2$-Suspension keine Veränderung. Es konnte die angewandte Menge Chlormenthen wieder zurückgewonnen werden.

[16] v. Braun und Rudolph Ber. 67. 269 (1934).
[17] Ber. 25. 694 (1892).

2.) in α - Chlor-Styrol.

$CrCl_2$ wirkte sowohl in ätherischer Suspension als auch in wässrig salzsaurer Lösung auf α-Chlor-Styrol, das aus Acetophenon durch Einwirkung von PCl_5 gewonnen wurde, nicht ein.

3.) in 1 - Chlor-Inden[18]).

Auch dieser Versuch, der wie 2.) ausgeführt wurde, verlief ergebnislos. Bei Anwendung von $CrCl_2$ in ätherisch-salzsaurer Suspension wurde das unveränderte Chlorinden nahezu quantitativ zurückgewonnen. Dagegen unterlag das Chlorinden in wässrig salzsaurer $CrCl_2$-Lösung teilweise der Verseifung zum α - Hydrindon (vergl. weiter unten).

4.) in β - Chlorzimtsäureanilid.

Eine Aufschlämmung von 5 g Anilid der β - Chlorzimtsäure (1 Mol) wurde zu einer ätherisch-salzsauren Suspension von $CrCl_2$ (2,5 Mol) unter lebhaftem Turbinieren gegeben. Die weiße Farbe des $CrCl_2$ schlug allmählich nach gelb um. Dieser Farbton änderte sich im Laufe von drei Stunden nicht mehr. Der feste Anteil wurde durch Absaugen vom Aether getrennt und mit Aether gründlich nachgewaschen und im Vakuumexcikator getrocknet. Das ätherische Filtrat, das violett gefärbt war, lieferte nach dem Abdampfen einen öligen, nun grünen Rückstand, aus dem sich beim Zusatz von Wasser und Erwärmen 0,15 g unverändertes β - Chlorzimtsäureanilid (Smp. 133°) ausschied. Die im Excikator getrocknete gelbe, an trockener Luft beständige Verbindung löste sich in Wasser mit zunächst blauer, dann nach grün umschlagender Farbe unter Ausscheidung von unverändertem β - Chlorzimtsäureanilid. Menge 4,6 g.

2. Versuche mit Derivaten des Indens.

1.) Darstellung von 1 - Chlorinden.

23 g reines, in reinem Benzol gelöstes α - Hydrindon (1 Mol), wurden unter Feuchtigkeitsausschluß portionsweise zu 38 g in ca. 50 ccm Benzol suspendiertem PCl_5 (1 Mol) gegeben. Es setzte sofort unter starker Erwärmung lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein. Von Zeit zu Zeit wurde gekühlt. Nach Beendigung der Reaktion, die am vollständigen Verbrauch des PCl_5 zu erkennen war, wurde die rotbraune Lösung im Vakuum bei ca. 40° vom Ben-

[18]) Ueber die Darst. dieses Körpers wird in dieser Arbeit noch berichtet.

zol befreit und der dunkelrote Rückstand im Vakuum destilliert. Hierbei ging unter einem Druck von 28 mm und einer Temperatur von 118° eine zunächst farblose, nach einigem Stehen sich gelbrot färbende Flüssigkeit über, deren Geruch und Chlorbestimmung auf einen geringen Gehalt an Chlorwasserstoff schließen ließ. Ausbeute 22,5 g = 87% d. Th.

Subst. 9,337 mg ergaben 9,38 mg Ag Cl
Berechnet für C_9H_7Cl = 150 % Cl = 23,56
Gefunden % Cl = 24,85

Zur Beseitigung des geringen Chlorwasserstoffgehaltes wurde das Chlorinden in etwa der doppelten Menge Aether gelöst und mit etwas Chinolin einige Zeit stehen gelassen; während dieser Zeit schüttelte ich mehrmals um. Das in geringen Mengen ausgeschiedene Chinolinchlorhydrat wurde abfiltriert, die ätherische Lösung zweimal zur Beseitigung der restlichen Mengen Chinolin zunächst mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser gründlich ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand destilliert. Die Vakuumdestillation lieferte ohne Vorlauf und Rückstand ein Destillat vom Kp = 105°/15 mm in einer Ausbeute von 2,8 g aus 3,5 g unreinem Chlorinden.

Subst. 35,7 mg ergaben 34,2 mg Ag Cl
Berechnet für C_9H_7Cl = 150 % Cl = 23,56
Gefunden % Cl = 23,70

Subst. 6,732 mg; 17,65 mg CO_2; 2,89 mg H_2O
Berechnet für C_9H_7Cl = 150; % H = 4,68; % C = 71,75
Gefunden % H = 4,80; % C = 71,50

2.) 1 - Chlor-2-Brom-Inden.

5 g in 50 ccm wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöstes 1-Chlorinden (1 Mol) versetzte ich langsam unter Feuchtigkeitsausschluß und mäßiger Eiskühlung mit einer Lösung von 5,4 g Brom (1 Mol) in ca. 30 ccm Schwefelkohlenstoff. Die Zugabe der Bromlösung erfolgte so, daß stets alles Brom verbraucht war, bevor neues hinzugegeben wurde. Zum Schluß blieb eine dauernde geringe Bromfärbung. Die Addition ging unter kaum sichtbarer Bromwasserstoffentwicklung vor sich, die erst beim Abdampfen des Lösungsmittels sehr lebhaft wurde. Der rote ölige Rückstand wurde im Vakuum destilliert und lieferte unter Hinterlassung eines gerin-

gen Rückstands ein gelbes nicht kristallisierendes Oel vom Kp = 115°/0,1 mm in einer Ausbeute von 5,5 g = 72% d. Th.
Subst. 46,6 mg ergaben 68,3 mg Halogensilber
Berechnet für C_9H_6ClBr = 229% Cl = 15,46; % Br = 34,83

$$\frac{46{,}6 \times 15{,}46 \times [\text{Ag Cl}]}{100 \times [\text{Cl}]} = 29{,}1 \text{ mg Ag Cl}$$

$$\frac{46{,}6 \times 34{,}83 \times [\text{Ag Br}]}{100 \times [\text{Br}]} = 38{,}1 \text{ mg Ag Br}$$

67,2 mg AgCl + AgBr

Konstitutionsermittlung des obigen Chlor-Brom-Indens durch Ozonisation.

In eine Lösung von 3 g Chlor-Brom-Inden in 50 ccm Eisessig wurde eine Stunde lang ein starker Ozonstrom eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde während der Dauer des Einleitens mit Wasser gekühlt. Hierauf wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und ca. 5 g Zinkstaub zugegeben. Nach zweistündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur und nachfolgendem kurzen, schwachen Erwärmen auf dem Wasserbad filtrierte ich den Zinkstaub ab. Das Filtrat hinterließ beim Eindampfen im Vakuum und schwacher Erwärmung einen dickflüssigen, bräunlichen Rückstand, der erschöpfend ausgeäthert wurde. Der Aetherauszug wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, der Aether verjagt und der nach dem Reiben erstarrende, noch etwas pappige Rückstand auf Ton abgepreßt. Menge 1 g. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhielt ich daraus farblose Kristalle vom Smp. = 175° bis 176°, die die Zusammensetzung der Homophthalsäure (Smp. 175°, 176°, 181°) hatten. Ausbeute 0,8 g = 33% d. Th.

Subst. 9,08 mg; 19,87 mg CO_2; 3,71 mg H_2O
Berechnet für $C_9H_8O_4$ = 180; % H = 4,48; % C = 59,98
Gefunden % H = 4,57; % C = 59,68

3.) Versuche zur Verseifung von 1-Chlorinden.

a) mit Wasser.

2 g Chlorinden wurden drei Stunden lang am Rückflußkühler mit ca. 50 ccm Wasser erhitzt, wobei sich die am Boden des Kölbchens sitzende Menge Chlorinden kaum veränderte. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, abgedampft und der gelbe Rückstand destilliert. Kp =

105°/15 mm (Chlorinden Kp = 105°/15 mm). Menge 1,7 g. Es trat also keine Verseifung ein.

b) mit verd. Salzsäure.

Hierbei ließ sich aus 2 g Chlorinden 1 g α-Hydrindon (Smp. 40° bis 41°) erhalten. Der Versuch wurde mit 5%iger Salzsäure ausgeführt.

4.) Versuch zur Bromanlagerung an 1-Chlor-2-Brominden.

1 g in 25 ccm wasserfreiem CS_2 gelöstes 1-Chlor-2 Brom-Inden (1 Mol) wurde unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung von 0,7 g Brom (1 Mol) in 20 ccm CS_2 versetzt. Ungefähr 5 ccm der Bromlösung wurden augenblicklich entfärbt, dann ging der Verbrauch sehr langsam und unter deutlich sichtbarer Bromwasserstoffentwicklung vor sich. Nach zweistündigem Stehen wurde ungeachtet einer noch sehr deutlichen Bromfärbung das Reaktionsgemisch vom CS_2 befreit. Das zurückbleibende, rötliche dicke Oel erstarrte beim Reiben teilweise. Der feste Anteil wurde durch Abpressen auf Ton von dem nicht kristallisierenden Anteil befreit und aus Benzol umkristallisiert. Smp. 133°. Ausbeute 0,4 g.

Subst. 46,7 mg ergaben 63,7 mg Ag Br
Berechnet für $C_9H_6Br_2$ = 274 % Br = 58,36
Gefunden % Br = 58,05

Das erhaltene Produkt war demnach ein Dibrominden, das sich durch den Vergleich mit 1, 2-Dibrominden, das über 1-Brominden dargestellt wurde (vergl. weiter unten) als solches indentifizieren ließ.

Wiederholungen dieses Versuchs im Bombenrohr bei ca. 100° ergaben nur wechselnde Ausbeuten an Dibrominden, aber keine andern Ergebnisse.

5.) 1-Brominden.

Die in ca. 30 ccm Benzol eingewogenen 9,8 g Phosphorpentabromid wurden langsam mit einer Lösung von 3 g α-Hydrindon in 25 ccm Benzol portionsweise versetzt. Es trat sofort lebhafte Bromwasserstoffentwicklung unter raschem Verbrauch des PBr_5 ein, während sich die Lösung gelbrot färbte. Nach dem Abdampfen des Phosphoroxybromids und des Benzols im Vakuum unter

schwachem Erwärmen wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter deutlicher Bromwasserstoffabspaltung und geringer Zersetzung ging bei einem Druck von 13 mm zwischen 130°—170° ein gelbliches Oel über. Ausbeute 3,5 g = 80% d. Th. Es wurde noch zweimal destilliert und zeigte einen Kp = 165°—168°/17 mm. Das 1 - Brominden färbte sich bereits nach wenigen Stunden dunkelbraun unter Ausscheidung eines festen Körpers.

Subst. 39,7 mg ergaben 37,9 mg Ag Br
Berechnet für C_9H_7Br = 195 % Br = 40,99
Gefunden % Br = 40,63

6.) 1 - 2 - Dibrominden.

1 g 1 - Brominden wurde in der üblichen Weise mit 0,82 g Brom tropfenweise versetzt. Ungefähr zwei Drittel der Bromlösung wurden augenblicklich entfärbt, dann ging die Addition langsam vor sich. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende pappige Rückstand wurde nach dem Abpressen auf Ton aus Benzol umkristallisiert. Smp. 133°. Farblose Kristalle. Ausbeute 0,9 g = 65% d. Th.

Subst. 41,9 mg ergaben 57,0 mg Ag Br
Berechnet für $C_9H_6Br_2$ % Br = 58,36
Gefunden % Br = 57,90

7.) Versuch zur Bromanlagerung an 1, 2 - Dibrominden.

Dieser in der Bombe ausgeführte Versuch ergab, daß weiteres Brom an Dibrominden nicht mehr angelagert wird. Bei Anwendung von 1 g Dibrominden konnte ich 0,8 g unverändertes zurückerhalten.

3. Versuche zur Synthese des Homomuscarins.

1.) Hexen - (2) - al - (1).

Die Darstellung dieses Aldehyds erfolgte nach der von v. Braun und Rudolph[19]) angegebenen Methode über das Phenylimidchlorid der α-β - Hexensäure, das mit Chrom - (II) - chlorid reduziert wurde. Die Bereitung und die Reduktion des Imidchlorids geschah in Ansätzen von je 90 g. Die Gesamtausbeute an Aldehyd betrug 38 g Aldehyd aus 360 g Anilid, entsprechend einem Durchschnitt von 20% d. Th. bezogen auf das angewandte Anilid;

[19]) Ber. 67. 269 (1934).

im günstigsten Falle wurden aus 90 g Anilid 15 g Aldehyd = 33% d. Th. bezogen auf Anilid erhalten.

2.) β-Chlor-Capronaldehyd-diäthylacetal[20]).

20 ccm frisch über Calciumspähnen destillierter Aethylalkohol wurden in einer Kältemischung mit gut getrocknetem Chlorwasserstoff gesättigt und dazu bei ca. — 5° bis — 10° unter tüchtigem Umschütteln 7 g Hexenal tropfenweise gegeben. Das dunkelbraune, homogene Reaktionsgemisch wurde nach 15 Minuten langem Stehen mit gepulvertem Calciumcarbonat, zum Schluß unter Zusatz von etwas Wasser, neutralisiert und das abgeschiedene, gelbe Oel von der alkoholisch-wässrigen $CaCl_2$-Lauge dekantiert. Es wurde drei Mal mit konzentrierter $CaCl_2$-Lösung, zwei Mal mit Wasser, ein Mal mit K_2CO_3-Lösung gewaschen, über festem K_2CO_3 getrocknet und im Vakuum destilliert. Nach zweimaliger Destillation ging unter einem Druck von 16 mm bei 92° das Chloracetal als ein farbloses, angenehm, nicht aldehydartig riechendes Destillat über. Ausbeute 4,2 g = 30% d. Th.

Subst. 35,7 mg; 75,2 mg CO_2; 32,3 mg H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{21}O_2Cl$ = 208 % H = 10,15; % C = 57,52
Gefunden % H = 10,13; % C = 57,45

Subst. 42,1 mg ergaben 29,4 mg AgCl

Berechnet für $C_{10}H_{21}O_2Cl$ % Cl = 17,00
Gefunden % Cl = 17,28

3.) Hexen-(2)-al-(1)-diäthylacetal[20]).

21 g des obigen Chloracetals wurden unter Zusatz von ganz wenig Aether — zum Ausspülen des Kölbchens — mit der vierfachen Gewichtsmenge feingepulvertem Kaliumhydroxyd (Merck) in einem Destillationskolben gemischt. Der eine Schenkel des Claisenkolbens bestand aus einem 3-Kugelrohr mit hochangesetztem, absteigendem Kühlrohr. In einem Paraffinbad wurde eine Stunde lang auf 145°—150° erhitzt. Dann ließ ich erkalten. Im Kolben bildeten sich zwei Schichten; oben eine fast farblose, leichtbewegliche, unten eine ölige, etwas bräunliche. Nach drei Stunden langem Stehen bei Zimmertemperatur wurde im Oelbad — Badtemperatur ca. 230° — unter Atmosphärendruck destilliert. Das farblose Destillat ging zwischen 176°—180° über. Es wurde zur Beseitigung des noch darin enthaltenen Wassers, das eine schwache Trübung verursachte, sich aber in der Hauptsache als dünne Schicht

[20]) vergl. Wohl und Frank Ber. 35. 1905.

am Boden der Vorlage absonderte, mit etwas Na_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 11 g = 65% d. Th.

Bei nomaliger Destillation des Acetals im Vakuum erhielt ich neben geringem Vorlauf und ohne Rückstand 10 g Acetal vom Kp = 80°/17 mm. Leichtbewegliche, farblose, geraniumartig riechende Flüssigkeit.

Subst. 40,1 mg; 102,2 mg CO_2; 42,0 mg H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_2$ = 172; % H = 11,71; % C = 69,70
Gefunden % H = 11,72; % C = 69,51

Um die Lage der Doppelbindung in dem obigen Acetal zu ermitteln, wurden zwei Tropfen davon durch Schütteln mit ca. 2 ccm 30%iger Essigsäure verseift. Nach Zugabe der essigsauren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin zu der entstandenen Suspension des Aldehyds fiel sofort das feste, goldgelbe p-Nitrophenylhydrazon aus. Es zeigte den Smp. = 136°—137° und erwies sich als identisch mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Hexen-(2)-als-(1), das ich als Ausgansmaterial genommen hatte.

4.) α-Chlor-β-Oxy-Capronal-diäthylacetal[21]).

Die Bereitung der unterchlorigen Säure erfolgte nach den Angaben von Wohl und Schweitzer[21]) aus Natriumbicarbonat und Chlor.

Eine Suspension von 3 g Hexen-(2)-al-(1)-diäthylacetal wurde in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung auf einmal mit der auf 0° gekühlten unterchlorigen Säure (1,5 Mol auf 1 Mol Acetal) versetzt und zwei Minuten lang das Reaktionsgemisch kräftig umgeschüttelt. Hierauf wurde der Ueberschuß an unterchloriger Säure durch Zusatz von 5 ccm einer Lösung, die auf 50 ccm Lösung 25 g Natriumthiosulfat und 5 g Natriumhydroxyd enthielt, zerstört. Das gelbe, obenauf schwimmende Oxychloracetal wurde ausgeäthert. Aus der wässrigen Lösung ließ sich durch Sättigung mit Kaliumcarbonat noch eine erneute Oelabscheidung erreichen, die ebenfalls in Aether aufgenommen wurde. Die vereinigten Aetherauszüge wurden mit wenig Wasser gewaschen, mit K_2CO_3 getrocknet und unter Zusatz eines Körnchens K_2CO_3 durch Abdampfen vom Aether befreit. Der gelbe dickflüssige Rückstand lieferte bei der Destillation im Vakuum neben geringem Vorlauf und ohne nennenswerten Rückstand ein fast farbloses Destillat vom Kp = 125° bis 127°/15 mm. Ausbeute 1,5 g = 40% d. Th.

[21]) vergl. Ber. 40. 94 (1907).

Subst. 38,6 mg ergaben 24,3 mg Ag Cl
Berechnet für $C_{10}H_{21}O_3Cl$ = 224 % Cl = 15,78
Gefunden % Cl = 15,57

Subst. 31,4 mg; 61,7 mg CO_2; 26,7 mg H_2O
Berechnet für $C_{10}H_{21}O_3Cl$ = 224 % H = 9,42; % C = 53,42
Gefunden % H = 9,51; % C = 53,71

5.) Die Einwirkung von Dimethylamin auf α-Chlor-β-Oxy-Capronaldehyd-diäthylacetal.

α-Dimethylamino-β-Oxy-Capronaldehyd-diäthylacetal.

Das Gemisch von 2 g α-Chlor-β-Oxy-Capronalacetal und 3 g Dimethylamin (etwa 7 Mol auf 1 Mol Oxychloracetal) wurde unter Zusatz von 1,6 g feingepulvertem Natriumjodid und wenig absolutem Alkohol 48 Stunden in der Bombe bei einer Oelbadtemperatur von ca. 120° erhitzt. Der Bombeninhalt färbte sich bereits nach kurzer Zeit dunkelbraun unter Bildung eines feinflockigen Niederschlages. Nach dem Oeffnen der Bombe wurde der Niederschlag abfiltriert und das dunkelbraune Filtrat auf dem Wasserbad zum Sirup eingedampft. Nach dem Erkalten setzte ich etwas Wasser zu und neutralisierte tropfenweise mit verdünnter Salzsäure, wobei fast sämtliches Oel in Lösung ging. Durch einmaliges Ausäthern mit wenig Aether beseitigte ich die nichtbasischen Anteile. Die wässrige hellbraune Lösung wurde nun mit 30%iger Kalilauge versetzt und mit Kaliumcarbonat gesättigt. Die in Freiheit gesetzte Base wurde mit Aether aufgenommen, der Aetherauszug mit K_2CO_3 getrocknet und der nach dem Abdampfen verbleibende bräunliche Rückstand im Hochvakuum im Wasserstoffstrom destilliert. Neben einem geringen Vorlauf und Rückstand erhielt ich ein gelbbraunes, fast halogenfreies Destillat vom Kp = 88°—90°/15 mm in einer Ausbeute von 0,6 g.

Subst. 24,7 mg ergaben 0,8 mg Ag Cl
Gefunden 0,80 % Cl

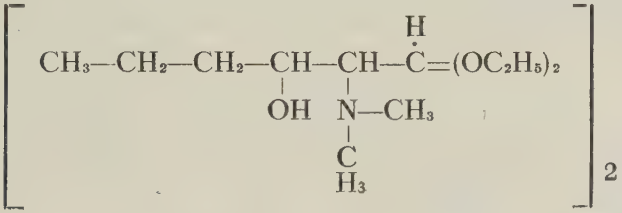
Subst. 27,8 mg; N= 1,71 ccm 761 mm/22°
Berechnet für $C_{12}H_{27}O_3N$=233 % N = 6,00
Berechnet für $C_{14}H_{32}O_2N_2$=260 % N = 10,77
Gefunden % N = 7,12

Die obige Base enthielt also etwas mehr Stickstoff als das erwartete α-Dimethylamino-β-Oxy-Capronaldehyd-diäthylacetal.

Bei der Darstellung des Platinsalzes mit wenigen Tropfen der Base ließen sich zwei Salze fassen. Das Platinsalz I fiel sofort bei Zugabe von Platinchlorwasserstoffsäure zur Chlorhydratlösung als gelbes Pulver aus. Nach dessen Absaugen erhielt ich aus dem Filtrat bei Zusatz von Alkohol, bis keine Fällung mehr eintrat, das Platinsalz II als hellgelbes Kristallpulver in weit geringerer Menge als das Platinsalz I. Die beiden Salze unterschieden sich deutlich in ihrer Farbe.

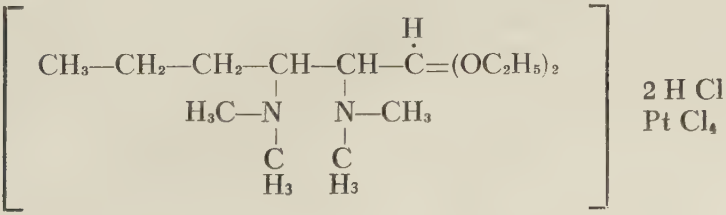
Platinsalz I: Smp. = 154°—155° unter Schwärzung.

Subst. 5,082 mg ergaben 1,140 mg Pt
Berechnet für $C_{24}H_{56}O_6N_2Cl_6Pt$ = 876 % Pt = 22,27
Gefunden % Pt = 22,43



Platinsalz II: Smp.: Das Salz blieb bis zu einer Temperatur von ca. 300° unverändert, dann trat Schwärzung ein, ohne daß aber ein Schmelzen wahrgenommen werden konnte.

Subst. 3,432 mg ergaben 1,031 mg Pt
Berechnet für $C_{14}H_{34}O_2Cl_6Pt$ = 670 % Pt = 29,12
Gefunden % Pt = 30,04



Das Pikrat des obigen Basengemischs ist ölig.

6.) Das Jodmethylat von α-Dimethylamino-β-Oxy-Capronaldehyd-diäthylacetal.

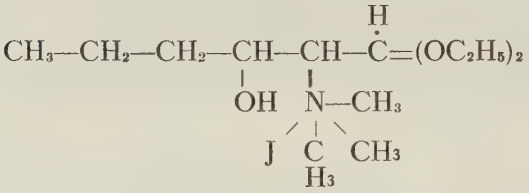
0,3 g Basengemisch wurden in 5 ccm trockenem Aether gelöst und mit der für 4 Mol Base berechneten Menge Jodmethyl versetzt und einen Tag stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich

das Jodmethylat als braunes Oel am Boden des Gefäßes abgeschieden. Nach dem Abgießen der ätherichen, überstehenden Lösung wurde das Oel mehrmals mit trockenem Aether verrieben und ich erhielt das Jodmethylat als ein gelbes nicht hygroskopisches Kristallpulver. Ausbeute 0,3 g = 47% d. Th. Smp. 165°—170°.

Subst. 4,875 mg ergaben 3,107 mg Ag J
Berechnet für $C_{13}H_{30}O_3NJ$ = 375 % J = 33,83
Gefunden % J = 34,45

Subst. 3,675 mg N = 0,129 ccm 754 mm/24°
Berechnet für $C_{13}H_{30}O_3NJ$ = 375 % N = 3,73
Gefunden % N = 4,00

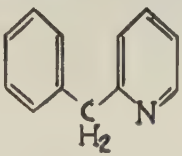
Subst. 4,130 mg; 6,350 mg CO_2; 3,052 mg H_2O
Berechnet für $C_{13}H_{30}O_3NJ$ = 375; % H = 8,06; % C = 41,58
Gefunden % H = 8,26; % C = 41,93

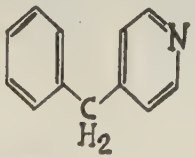


Konstitution der zwei isomeren Benzyl-α-picoline.

A. Theoretischer Teil.

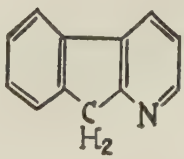
Von Tschitschibabin[22]) ist bekanntlich gezeigt worden, daß, wenn man das quartäre aus Pyridin und Benzylchlorid entstehende Produkt in Gegenwart von ganz wenig feinverteiltem Kupfer erhitzt, eine strukturelle Umformung derart erfolgt, daß das Benzyl sich vom Stickstoff ablöst und an Stelle von Wasserstoff an den Kern wandert, wobei es sich teilweise in α- oder γ-Stellung begibt.

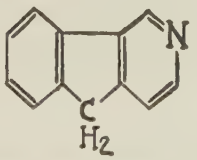




Beide Basen lassen sich mit Hilfe ihrer Pikrate trennen und ihre Konstitution durch oxydativen Abbau beweisen.

Mit diesen beiden Basen ist in letzter Zeit am hiesigen Institut von Herrn May der Versuch unternommen worden, sie durch Dehydrierung im Sinne der Formeln

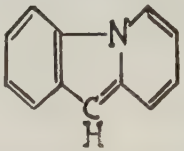




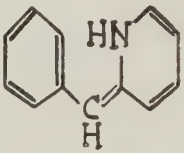
so umzuformen, daß Analoga des Fluorens mit einem Pyridinkern an Stelle des einen Benzolkerns resultieren. Dabei zeigte sich etwas außerordentlich Ueberraschendes. Das γ-Benzylpyridin erlitt bei den Dehydrierungsversuchen überhaupt keine Veränderung; die α-Verbindung verlor erwartungsgemäß zwei Atome

[22]) C. 1916. II 146.

Wasserstoff, was aber dabei entstand, war ein tieffarbiger, basischer Stoff von nachstehender Konstitution,



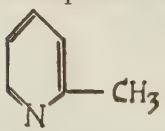
dessen Bildung man erklären kann, wenn man annimmt, daß das α - Benzylpyridin zunächst die tautomere Umformung in die untenstehende Form erleidet.



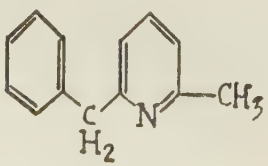
Es ist von diesem Gesichtspunkt aus klar, daß die γ - Benzylverbindung eine Aenderung überhaupt nicht erleiden kann.

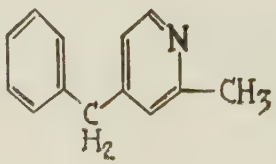
Diese von May gemachte Beobachtung, die sich präparativ in verschiedenen Richtungen wird auswerten lassen, kann vermutlich auch dazu dienen, um für ein benzylhaltiges Pyridinderivat zu entscheiden, ob es die Benzylgruppe, neben der natürlich auch noch andere Substituenten vorhanden sein mögen, in α - Stellung zum Stickstoff enthält und so an Stelle des oft schwer durchführbaren oxydativen Abbaus treten.

Ich habe von diesem Gesichtspunkt aus das α -Picolin



zur Untersuchung herangezogen. Wenn man an es Benzylchlorid addiert (die Addition findet erwartungsgemäß viel träger als beim Pyridin statt) und die resultierende quartäre Verbindung mit Kupfer erhitzt, dann erhält man ein Gemisch von Basen, die der Formel von Benyzlpicolin entsprechen und sich dann genau so wie in der Pyridinreihe mit Hilfe ihrer Pikrate trennen lassen. Es war wahrscheinlich, daß sie den Formeln I und II



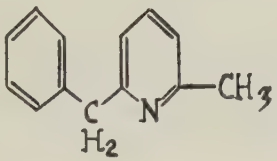


entsprechen, wobei aber nicht zu entscheiden war, welcher Formel jede zugeordnet werden muß.

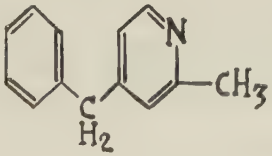
Oxydationsversuche verliefen wenig erfreulich und lieferten im wesentlichen Benzoesäure.

Als nun jede Base für sich der thermischen Dehydrierung unterworfen wurde, blieb die eine (Kp = 154°/13 mm; Smp. des Pikrats = 116,5—117°) ganz unverändert (Base A). Die andere dagegen (Kp = 150°/14 mm; Smp. des Pikrats = 146,5°—147°) erlitt eine tiefgreifende Veränderung und aus der Dehydrierungsmasse ließ sich, wenn auch in kleiner Menge, dasselbe gelbe Produkt isolieren, wie es auch M a y aus α - Benzylpyridin erhalten hatte (Base B).

Daraus folgt, daß der Base B von den oben angeführten Formeln die Formel I,



der Base A die Formel II



zuzuordnen ist.

Daß bei der Dehydrierung auch die noch im Molekül befindliche Methylgruppe wegfliegt, ist nichts Ueberraschendes und ist in ähnlichen Fällen mehrfach beobachtet worden. Es kann sogar als ein günstiger Umstand betrachtet werden, denn es läßt erwarten, daß auch Pyridine mit mehr als einer Methylgruppe und noch höheren Alkylresten bei einer ähnlichen Umformung nach erfolgter Benzylierung immer wieder das M a y sche Produkt liefern werden und so besonders bequem sich werden diagnostizieren lassen.

Es scheint somit, daß damit ein einfacher Weg geschaffen ist zur Entscheidung der Frage, ob ein Benzylrest α - ständig oder nicht α- ständig zum Stickstoff im Pyridinkern eingeführt worden ist.

B. Praktischer Teil.

Benzyl α-picoline.

1.) Darstellung des Isomerengemischs.

61 g Benzylchlorid (1 Mol) und 60 g reinstes α-Picolin (Kp = 129°) (1 Mol), das aus technischem α-Picolin (Merck) über das Quecksilbersalz[23]) erhalten worden war, wurden in einem Rundkolben mit Steigrohr sechs Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch ging nach anfänglicher Trübung allmählich in ein zähflüssiges, rotbraunes Oel über, das, wie ich mit einer kleinen Menge davon feststellen konnte, beim Erkalten und mehrmaligem Verreiben mit trockenem Aether ein gelbes Kristallpulver vom Smp. = 93°—95° bildete. Hierauf wurde 1 g Kupferpulver zugesetzt, fünf Stunden auf 230°—240° erhitzt und dann noch heiß in ca. 500 ccm kalte, verdünnte Salzsäure eingegossen, wobei die gebildeten Chlorhydrate der Basen in Lösung gingen. Die abgeschiedenen, harzigen, dunkelbraunen Bestandteile wurden durch zweimaliges Auswaschen mit Methylenchlorid beseitigt, die Chlorhydratlösung bis auf ungefähr ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingedampft und daraus unter Eiskühlung mit festem Kaliumhydroxyd die Basen freigemacht. Nach dem Ausäthern des als braunes Oel abgeschiedenen Basengemischs und Trocknen der ätherischen Lösung über Kaliumhydroxyd wurde der Aether verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Hierbei wurden 32 g eines beinahe farblosen Oels vom Kp = 154°—155°/13 mm erhalten. Ausbeute 37% d. Th. Rückstand: eine geringe Menge an schwarzbraunem Oel.

2.) Trennung des Isomerengemischs in α'-Benzyl-α-picolin und γ-Benzyl-α-picolin.

Das obige Isomerengemisch wurde in ca. 50 ccm Methanol gelöst und mit einer gesättigten Lösung von 53 g Pikrinsäure (1 Mol) in Methanol versetzt. Das Pikrat fiel zunächst ölig aus, wurde aber nach kurzem Reiben fest. Es wurde abgesaugt und wog nach dem Trocknen 65 g = 94% d. Th.; Smp. 100°—130°. Dieses Pikrat wurde dann in 500 ccm Methanol in der Hitze gelöst und das nach dem Erkalten auskristallisierte Produkt (ca. 40 g) abgesaugt. Smp. 130°—136°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus 300 ccm heißem Methanol wurden ca. 30 g Pikrat vom Smp. 139°—142° erhalten. Diese Menge wurde nochmals mit ca. 200 ccm Methanol umkristallisiert. Es blieben dann noch ca. 25 g vom Smp. 145°, die

[23]) Ann. 247. 5.

nun noch einmal aus Aceton umkristallisiert wurden. Ich erhielt dann 21 g Pikrat I vom Smp. = 146,5°—147°. Dieser Schmelzpunkt änderte sich, wie mit einer kleinen Menge festgestellt wurde, durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr.

Sämtliche Mutterlaugen, die beim vorhergehenden Umkristallisieren erhalten worden sind, wurden vereinigt, eingedampft und der Rückstand (ca. 35 g — 40 g) in der Siedehitze in ca. 200 ccm Aceton gelöst. Nach 12-stündigem Stehenlassen waren ca. 3 g große, hellgelbe Kristalle auskristallisiert mit einem Smp. = 146°—147°. Durch den Mischschmelzpunkt dieses Pikrates mit dem Pikrat I wurden die Kristalle als Pikrat I identifiziert und mit diesem vereinigt. Die Mutterlauge wurde zur Trockene eingedampft und mit ca. 250 ccm Methanol in der Siedehitze aufgenommen. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und noch zweimal aus Methanol umkristallisiert. Smp. = 116,5°—117°. Mit einer kleinen Probe wurde festgestellt, daß sich dieser Schmelzpunkt bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte. Ausbeute an Pikrat II 23 g, gelbe Nädelchen.

Es wurden somit erhalten:

Pikrat I Smp. 146,5°—147° 24 g (37 % d. Th.)
Pikrat II Smp. 116,5°—117° 23 g (36 % d. Th.)

Pikrat I

Subst. 3,891 mg	N = 0,465 ccm	757 mm/19°
Berechnet für $C_{19}H_{16}O_7N_4$ = 412		% N = 13,60
Gefunden		% N = 13,92

Pikrat II

Subst. 3,861 mg	N = 0,465 ccm	757 mm/19°
Berechnet für $C_{19}H_{16}O_7N_4$ = 412		% N = 13,60
Gefunden		% N = 13,84

Mischschmelzpunkt der beiden Pikrate 100°—130°.

24 g Pikrat I (Smp. 146,5°—147°) wurden im Rundkolben mit ca. 200 ccm verdünnter Natronlauge zwei Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat allmählich vollständige Lösung ein zu einer anfänglich rötlichen, später dunkelbraunen Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde zweimal ausgeäthert, die ätherische, schwach gelbe Lösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet, der Aether verdampft und die Base über festem Kaliumhydroxyd destilliert. Kp = 150°/14 mm. Ausbeute 10,1 g = 95% d. Th. bezogen auf Pikrat, 32% bezogen auf Basengemisch; farblose nicht kristallisierende Flüssigkeit von schwach basischem Geruch.

Base I.

Subst. 30,8 mg	N = 2,03 ccm	757 mm/18°
Berechnet für $C_{13}H_{13}N$ = 183		% N = 7,65
Gefunden		% N = 7,70

Die Dichte betrug $d\ \frac{22^0}{4^0} = 1{,}0235$.

23 g Pikrat II (Smp. 116,5°—117°) wurden genau so behandelt wie Pikrat I. Kp = 154°/13 mm. Ausbeute 9,5 g = 94% bezogen auf Pikrat, 30% bezogen auf das Basengemisch.

Base II.

Subst. 4,010 mg	N = 0,261 ccm	766 mm/20°
Berechnet für $C_{13}H_{13}N$ = 183		% N = 7,65
Gefunden		% N = 7,64

Die Dichte betrug $d\ \frac{22^0}{4^0} = 1{,}0285$.

3.) Oxydation der Basen I und II.

In einer Reihe von Versuchen wurden jeweils 3 g einer der beiden Basen der Oxydation[24]) mit Kaliumpermanganat in 1%-, 2%-, 3%- und 4%-iger, schwefelsaurer Lösung unterworfen. Das Oxydationsprodukt hatte in allen Fällen einen Smp. von 121° und konnte als Benzoesäure identifiziert werden.

4.) Thermische Dehydrierung.

Base I.

In einem elektrisch geheizten Glasrohr wurde zunächst bei einer Temperatur von ca. 300° eine 30 cm — 40 cm lange Füllung von geraspeltem Kupfer im Wasserstoffstrom ca. zwei Stunden lang reduziert. Nach Steigerung der Temperatur auf 580° wurden 5 g Base I vom Kp = 150°/14 mm, Smp. des Pikrats = 146,5°—147° im Stickstoffstrom viermal nacheinander ganz langsam durch das Rohr geleitet. Die immer dickflüssiger werdende Base wurde, nachdem die noch im Rohr gebliebenen Reste mit absolutem Alkohol herausgespült, abgedampft und mit der Hauptmenge vereinigt wurden, im Vakuum destilliert.

1. Fraktion Kp. bis 130°/17 mm; 0,2 g farblose Flüssigkeit; wurde durch das Pikrat als α-Picolin erkannt.

2. Fraktion Kp. = 150°—151°/14 mm; 2,1 g gelbliches Oel; wurde durch das Pikrat als unveränderte Ausgangsbase identifiziert.

[24]) vergl. Ann. 247. 17, auch M 4. 458.

3. Rückstand Kp. über 160°/14 mm; 0.5 g schwarzbraune halbfeste Masse. Diese wurde nach dem Erkalten in wenig abs. Alkohol aufgenommen und ergab eine dunkle, grünfluoreszierende homogene Lösung. Nach weiterem Zusatz von ca. 30 ccm absol. Alkohol wurde mit etwas Tierkohle ca. 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und heiß filtriert. Das Filtrat ergab nach dem Eindampfen im Vakuum einen halbfesten, fast schwarzen Rückstand, der auf Ton abgepreßt wurde. Er wog nach dem Trocknen 0,15 g, war dunkelgrün und wurde aus ganz wenig absol. Alkohol umkristallisiert. Dabei wurde erhalten 0,1 g gelbgrüne Kristalle mit dem Smp. 174°—175°. Der Mischschmelzpunkt mit dem gleichschmelzenden Dehydrierungsprodukt aus α - Benzylpyridin ergab keine Depression.

Subst. 41,2 mg N = 3,00 ccm 762 mm/21°
Berechnet für $C_{12}H_9N$ = 131 % N = 8,38
Gefunden % N = 8,47

Subst. 30,2 mg; 14,3 mg H_2O; 95,5 mg CO_2
Berechnet für $C_{12}H_9N$ = 131; % H = 5,43; % C = 86,19
Gefunden % H = 5,30; % C = 86,24

Base II.

Mit 5 g Base II (Kp = 154°/13 mm, Smp. des Pikrats = 116,5° bis 117°) wurde genau so verfahren wie mit der Base I. Bei der Destillation wurden 3,4 g = 68% d. Th. an Ausgangsbase zurückerhalten. Der Rückstand Kp über 170°/16 mm betrug weniger als 0,1 g und war eine schwarzbraune, schmierige Masse, aus der sich keine feste Substanz gewinnen ließ.

Lebenslauf.

Ich, Hans Ostermayer, katholischer Konfession und deutscher Staatsangehörigkeit, wurde am 26. Oktober 1909 als Sohn des Verwaltungsdirektors Adam Ostermayer und seiner Ehefrau Anna, geb. Degen zu Konstanz a. B. geboren. Michaelis 1920 wurde ich nach 3½ jährigem Volksschulbesuch in die Sexta der dortigen Zeppelin-Oberrealschule aufgenommen und legte an Ostern 1928, nach der inzwischen erfolgten Versetzung meines Vaters nach Freiburg i. Br., an der dortigen Neuburg-Oberrealschule die Reifeprüfung ab. Im Sommersemester desselben Jahres ließ ich mich an der Universität Freiburg i. Br. bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät immatrikulieren, um Chemie zu studieren. Im Mai 1931 legte ich das 1. Verbandsexamen, im November 1934 in Frankfurt a. M. das 2. Verbandsexamen ab. Von Sommersemester 1933 bis Sommersemester 1934 war ich für eine kaufmännische Ausbildung beurlaubt.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor J. v. Braun im Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M. in der Zeit von Anfang November 1934 bis Ende Juli 1935 ausgeführt.

Meine akademischen Lehrer waren: v. Braun, Borsche, Bonhoeffer, Hahn, Staudinger, Mie, Zintl, Madelung, v. Hevesy, G. Fischer, Signer, Schneiderhöhn.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet. Insbesondere danke ich aber meinem hochverehrten Lehrer für seine bei der Ausführung der Arbeit geleistete Unterstützung.